

REC'D 15 NOV 2000

WIPO PCT

21.09.00

日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

JP00/6470

4
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

2000年 3月 6日

出願番号
Application Number:

特願2000-060314

出願人
Applicant(s):

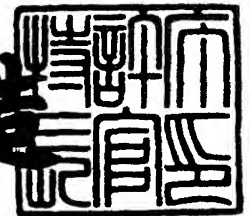
帝人株式会社

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年10月27日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3087687

【書類名】 特許願

【整理番号】 P33228

【提出日】 平成12年 3月 6日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08G 64/06
C08G 64/20

【発明の名称】 低分子量ポリカーボネートの結晶化方法及びそれを用いたポリカーボネート樹脂の製造方法

【請求項の数】 9

【発明者】

 【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研究センター内

 【氏名】 櫻井 智徳

【発明者】

 【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研究センター内

 【氏名】 城戸 伸明

【発明者】

 【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研究センター内

 【氏名】 松村 俊一

【特許出願人】

 【識別番号】 000003001

 【氏名又は名称】 帝人株式会社

 【代表者】 安居 祥策

【代理人】

 【識別番号】 100077263

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 前田 純博

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010250

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9701951

【プルーフの要否】 要

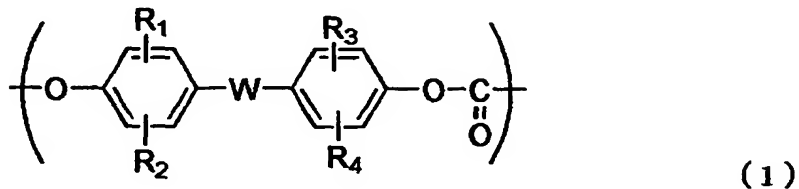
【書類名】 明細書

【発明の名称】 低分子量ポリカーボネートの結晶化方法及びそれを用いたポリカーボネート樹脂の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 主たる繰り返し単位が下記式 (1)

【化 1】



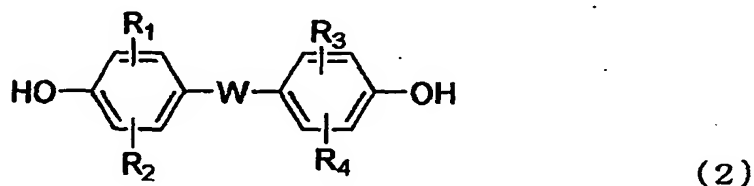
【上記式 (1) 中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～10 のアルキル基、炭素数 7～20 のアラルキル基又は炭素数 6～20 のアリール基であり、W は炭素数 2～10 のアルキリデン基、炭素数 1～15 のアルキレン基、炭素数 7～20 のアリール置換アルキレン基、炭素数 3～15 のシクロアルキリデン基、炭素数 3～15 のシクロアルキレン基、酸素原子、硫黄原子、スルホキシド基又はスルホン基である。】

で表わされる固有粘度 $[\eta]$ 0.05～0.38 の未結晶低分子量芳香族ポリカーボネートを、モノヒドロキシ化合物又は該化合物と水との混合物に接触させて結晶化させることを特徴とする低分子量ポリカーボネートの結晶化方法。

【請求項 2】 低分子量芳香族ポリカーボネートが、芳香族ジヒドロキシ化合物とカーボネート結合形成性化合物とを熔融重縮合したものであることを特徴とする請求項 1 記載の低分子量ポリカーボネートの結晶化方法。

【請求項 3】 低分子量芳香族ポリカーボネートが、下記式 (2) で表わされる芳香族ジヒドロキシ化合物と

【化 2】



〔上記式(2)中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 及び W は、上記式(1)におけるものと同義である〕

ジフェニルカーボネートとを熔融重縮合したものであることを特徴とする請求項2記載の低分子量ポリカーボネートの結晶化方法。

【請求項4】 固有粘度 $[\eta]$ 0.05～0.38の未結晶低分子量ポリカーボネート100重量部に対し結晶化ポリカーボネートの粉粒状体0.1～25重量部を添加し、未結晶低分子量ポリカーボネートの融点以上でかつ結晶化ポリカーボネートの融点未満の温度で混合したものを、モノヒドロキシ化合物又は該化合物と水との混合物に接触させて結晶化させることを特徴とする請求項1～請求項3のいずれかに記載の低分子量ポリカーボネートの結晶化方法。

【請求項5】 モノヒドロキシ化合物がフェノールであることを特徴とする請求項1～請求項4のいずれかに記載の低分子量ポリカーボネートの結晶化方法。

【請求項6】 低分子量ポリカーボネートの粒状体をフェノール含有率が5重量%以上の水溶液又は水分散液に浸漬することを特徴とする請求項5に記載の低分子量ポリカーボネートの結晶化方法。

【請求項7】 低分子量芳香族ポリカーボネートの粒状体をフェノールを含む蒸気に接触させることを特徴とする請求項5に記載の低分子量ポリカーボネートの結晶化方法。

【請求項8】 低分子量芳香族ポリカーボネートを、請求項1～請求項7のいずれかの方法で結晶化させた結晶化物を、該結晶化物の融点より低い温度で、減圧下あるいは不活性ガス気流下にて、加熱してポリカーボネートを高重合度化することを特徴とするポリカーボネート樹脂の製造方法。

【請求項9】 不活性ガス気流下の加熱により固有粘度0.3～1.7のポリカーボネートを製造することを特徴とする請求項8記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、低分子量芳香族ポリカーボネートの結晶化及びそれを利用したポリカーボネート樹脂の製造方法に関するものである。更に詳しくは、回収工程の設計が容易でかつ短時間での結晶化が容易な結晶化方法ならびにそれを利用して色相が良好でゲル成分の少ない高分子量のポリカーボネート樹脂を良好な生産性で製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

芳香族ポリカーボネート樹脂は、透明性、耐熱性、機械物性に優れた材料として、従来よりCD（コンパクトディスク）、光ディスク、レンズ等の光学用途や、エンジニアリングプラスチックとして、自動車分野、電気電子用途、各種容器等、様々な分野で利用されている。

【0003】

かかる芳香族ポリカーボネート樹脂の製造方法としては、従来より、ホスゲンと芳香族ジヒドロキシ化合物を水及び水と混合しない溶剤中で重合させる界面重合法、芳香族ジヒドロキシ化合物とカーボネート結合形成性化合物とをエステル交換触媒の存在下に加熱溶融反応させる溶融重縮合法、等が利用されている。

【0004】

一方、低分子量の芳香族ポリカーボネート（これらはポリカーボネートのオリゴマーあるいはプレポリマーと称されることがある）を結晶させた後、これを固相で重合させて高分子量のポリカーボネート樹脂を製造する方法もよく知られている。この固相重合法に関し、例えば、特公平7-094546号には、低分子量のポリカーボネートの末端基比率、結晶化方法、結晶化後のオリゴマーの結晶化度等に関して開示されており、オリゴマーの結晶化方法に関しては、加熱結晶化法、溶媒処理法が記載されている。加熱結晶化法としては、オリゴマーをそのガラス転移温度（ T_g ）以上でかつ溶融し始める温度未満の温度で加熱保持する方法が示されている。また、溶媒処理法としては、オリゴマーを溶媒に溶解させた後析出させ結晶化させる方法、オリゴマーに対する溶解力の小さな溶媒、例えばアセトン、酢酸エチル、テトラヒドロフラン等に浸漬する方法が示されている。

【0005】

しかしながら、こうした低分子量芳香族ポリカーボネートの結晶化方法は、工業的利用には未だ問題を有しているのが現状である。即ち、加熱結晶化法は、単に一定温度でオリゴマーを保持するだけであるが、結晶化には最短でも1時間程度の加熱保持が必要であり、生産性が悪いという問題点を有する。また、溶剤結晶化法は、加熱結晶化方法に比べ結晶化所要時間はかなり短くすることが出来るが、別途結晶化に使用した溶剤の回収プロセスが必要となるため設備が大掛かりになる上、結晶化に使用される溶媒は、通常、同時にポリカーボネートにクラックを起こすことが多い為、得られる結晶化ポリカーボネートが脆く微粉末化しやすい問題点を有している。

【0006】

一方、結晶化溶媒中に低分子量ポリカーボネートが溶解してしまうことを低減する為に溶媒と希釈剤との混合物中でポリカーボネートを結晶化する方法が提案されている（米国特許第5864006号）。この方法を用いると、確かに、溶媒へのポリマーの溶解は軽減できるが、結晶化が非常に遅くなる為、結晶化する前に粒子同士が融着し易くなり、これを防止する為に大量の溶媒を必要とするという新たな問題が生じる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上述のような従来法の問題を解消し、未結晶状態の低分子量芳香族ポリカーボネートを効率的に結晶化させる方法と、それを利用したポリカーボネート樹脂の効率的な製造方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上述の課題を達成すべく鋭意研究の結果、結晶化していない低分子量の芳香族ポリカーボネートを、従来良溶媒であるため結晶化溶媒としては使用に適さないと考えられてきた特定の化合物と接触させることによって、従来法の如き問題を伴わず、効率的に低分子量芳香族ポリカーボネートの結晶化を達成でき、しかも、溶剤回収が容易となること、そして、この方法で結晶化した低分

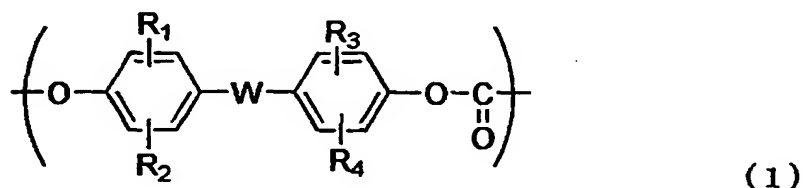
子量芳香族ポリカーボネートを用いて固相重合を行うことによって、色相が良好で分岐の少ない良質のポリカーボネート樹脂を製造し得ることを見出し、本発明を完成した。

【0009】

即ち、本発明における第1の発明は、主たる繰返し単位が下記式(1)

【0010】

【化3】



【0011】

〔上記式(1)中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数7～20のアラルキル基又は炭素数6～20のアリール基であり、 W は炭素数2～10のアルキリデン基、炭素数1～15のアルキレン基、炭素数7～20のアリール置換アルキレン基、炭素数3～15のシクロアルキリデン基、炭素数3～15のシクロアルキレン基、酸素原子、硫黄原子、スルホキシド基、又はスルホン基である。〕

で表わされる、固有粘度 $[\eta]$ が0.05～0.38の未結晶低分子量芳香族ポリカーボネートを、モノヒドロキシ化合物又はそれと水との混合物に接触させて結晶化することを特徴とする低分子量芳香族ポリカーボネートの結晶化方法である。

【0012】

また、第2の発明は、上記の方法で結晶化させた低分子量芳香族ポリカーボネートを、該結晶化物の融点以下の温度で、減圧下あるいは不活性ガス気流下にて、加熱することによって高重合度化することにより、良質のポリカーボネート樹脂を製造する方法である。

【0013】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の方法について詳述する。

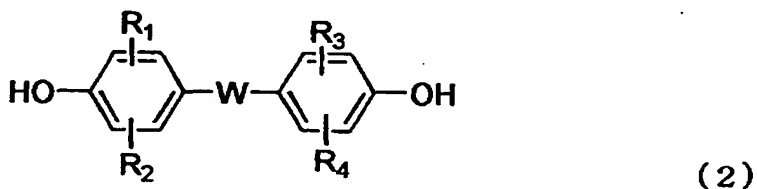
本発明でいう「芳香族ポリカーボネート」とは、主たるポリマー繰り返し単位が、上記式(1)で表わされる熱可塑性重合体である。

【0014】

この芳香族ポリカーボネートは、一般に、芳香族ジヒドロキシ化合物とカーボネート結合形成性化合物との反応によって製造される熱可塑性重合体であり、この重合体の製造に使用される芳香族ジヒドロキシ化合物としては、下記式(2)で示される化合物が好ましく用いられる。

【0015】

【化4】



【0016】

【上記式(2)中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 及びWは、上記式(1)におけるものと同義である】

【0017】

ここで、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 において、炭素数1～10のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、*t*-ブチル基等を例示することができ、炭素数7～20のアラルキル基としては、ベンジル基、2-フェニル-2-プロピル基等を例示することができる。また、炭素数6～20のアリール基としては、フェニル基、 α -ナフチル基、 β -ナフチル基等を例示することができる。また、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 の全部もしくは一部が水素原子又はハロゲン原子であってもよい。

【0018】

一方、Wは、炭素数2～10のアルキリデン基、炭素数1～15のアルキレン基、炭素数7～20のアリール置換アルキレン基、炭素数3～15のシクロアルキリデン基、炭素数3～15のシクロアルキレン基である。かかるアルキリデン

基としては、メチレン基、エチリデン基、2, 2-プロピリデン基、2, 2-ブチリデン基等が例示できる。アルキレン基としては、1, 2-エチレン基、1, 3-プロピレン基等が例示できる。シクロアルキリデン基としては、1, 1-シクロペンチル基、1, 1-シクロヘキシル基、9, 9-フルオレン基等が例示できる。

【0019】

このような芳香族ジヒドロキシ化合物の具体例としては、

ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘプタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジクロロフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジブromoフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、4, 4'-ジヒドロキシフェニル-1, 1'-m-ジイソプロピルベンゼン、4, 4'-ジヒドロキシフェニル-9, 9-フルオレン等のビス(4-ヒドロキシアリール)アルカン類；

1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1-メチル-1-(4-ヒドロキシフェニル)-4-(ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)メチル-シクロヘキサン、4-[1-[3-(4-ヒドロキシフェニル)-4-メチルシクロヘキシル]-1-ネチルエチル]-フェノール、4, 4'-[1-メチル-4-(1-メチルエチル)-1, 3-シクロヘキサンジイル]ビスフェノール、9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン、2, 2, 2', 2'-テトラヒドロ-3, 3, 3', 3'-テトラメチル-1, 1'-スピロビス-[1H-インデン]-6, 6'-ジオール等のビス(ヒドロキシアリール)シクロアルカン類；

ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジクロロフェニル)エーテル、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルフ

エニルエーテル等のジヒドロキシアリールエーテル類；

4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルフィド等のジヒドロキシアリールスルフィド類；

4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルホキシド等のジヒドロキシアリールスルホキシド類；

4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルホン等のジヒドロキシアリールスルホン類；

4, 4'-ジヒドロキシジフェニル-3, 3'-イサチン等のジヒドロキシアリールイサチン類；

3, 6-ジヒドロキシ-9, 9-ジメチルキサンテン等のジヒドロキシアリールキサンテン類；

レゾルシン、3-メチルレゾルシン、3-エチルレゾルシン、3-ブチルレゾルシン、3-tert-ブチルレゾルシン、3-フェニルレゾルシン、3-クミルレゾルシン、ヒドロキノン、2-メチルヒドロキノン、2-エチルヒドロキノン、2-ブチルヒドロキノン、2-tert-ブチルヒドロキノン、2-フェニルヒドロキノン、2-クミルヒドロキノン等のジヒドロキシベンゼン類；

4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニル等ジヒドロキシジフェニル類；

が挙げられる。これらは1種のみ用いてもよく、2種以上併用してもよい。

【0020】

なかでも、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン〔通称「ビスフェノールA」〕が、モノマーとしての安定性、更にはそれに含まれる不純物の量が少ないものの入手が容易である点、等より本発明の方法で使用するに特に好適な芳香族ジヒドロキシ化合物として挙げられる。

【0021】

本発明における芳香族ポリカーボネート中には、ガラス転移温度の制御、流動性の向上、屈折率のアップ、結晶性の向上、あるいは複屈折の低減等の光学的性

質の制御等を目的として、必要に応じ、上記芳香族ジヒドロキシ化合物以外の各種モノマーを1種又は2種以上を含有（共重合）させることも可能なことは言うまでもない。

【0022】

これらの共重合成分の具体例としては、（i）脂肪族ジヒドロキシ化合物類、例えば、エチレングリコール、1，4－ブタンジオール、1，4－シクロヘキサンジメタノール、2，2－ジメチル－1，3－プロパンジオール、1，10－デカンジオール、ジエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等、（ii）ジカルボン酸類、例えば、コハク酸、イソフタル酸、2，6－ナフタレンジカルボン酸、アジピン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、テレフタル酸等、あるいは（iii）オキシ酸類、例えば、p－ヒドロキシ安息香酸、6－ヒドロキシ－2－ナフトエ酸、乳酸等、が挙げられる。

【0023】

一方、カーボネート結合形成性化合物としては、溶融重縮合法でポリカーボネートオリゴマーを製造する場合には、芳香族炭酸エステルが用いられる。

【0024】

この芳香族炭酸エステルの具体例としては、ジフェニルカーボネート、ジトリルカーボネート、ビス（2－クロロフェニル）カーボネート、m－クレシルカーボネート、ジナフチルカーボネート、ビス（4－フェニルフェニル）カーボネート等のジアリールカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネートのジアルキルカーボネート、ジシクロヘキシルカーボネート等のジシクロアルキルカーボネートを挙げることができる。これらのうち、ジフェニルカーボネートが、反応性、得られる樹脂の着色に対する安定性、更にはコストの点より最も好ましい。

【0025】

また、界面重合法でポリカーボネートオリゴマーを製造する場合には、カーボネート結合形成性化合物として、通常、ホスゲンが用いられる。

【0026】

本発明方法が適用される低分子量芳香族ポリカーボネートは、好ましくは、上記の芳香族ジヒドロキシ化合物とカーボネート結合形成性化合物とを、好ましくはエステル交換触媒の存在下、加熱溶融反応させる溶融重縮合法により製造される。この場合の重合原料仕込みモル比としては、重合反応装置の形式や大きさ等にも多少依存するが、カーボネート結合形成性化合物／芳香族ジヒドロキシ化合物のモル比として概略 1.07/1～0.9/1 である。

【0027】

溶融重縮合反応による芳香族ポリカーボネート、特に低分子量芳香族ポリカーボネート（オリゴマー又はプレポリマー）の製造において、エステル交換触媒が使用可能である。エステル交換触媒としては、アルカリ金属化合物を含有する触媒系、テトラブチルチタネート等のチタン系触媒、酢酸第一錫、ジブチル錫ジアセテート等の錫系化合物、酸化ゲルマニウム等のゲルマニウム系化合物、酢酸カルシウム等のアルカリ土類金属化合物等を挙げることができる。これらのうち、重合反応速度、反応時の着色等の点で塩基性エステル交換触媒が好ましく使用され、なかでも、アルカリ金属化合物を含有する触媒系が特に好ましく使用される。

【0028】

上記の触媒として好適に使用されるアルカリ金属化合物としては、例えば、アルカリ金属の水酸化物、炭化水素化合物、炭酸塩、酢酸塩、硝酸塩、亜硝酸塩、亜硫酸塩、シアン酸塩チオシアン酸塩、ステアリン酸塩、水素化硼素塩、安息香酸塩、リン酸水素化物、ビスフェノール又はフェノールの塩等が挙げられる。

【0029】

これらの具体例としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、炭酸セシウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸リチウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、硝酸ルビジウム、硝酸リチウム、亜硝酸ナトリウム、亜硝酸カリウム、亜硝酸ルビジウム、亜硝酸リチウム、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸リチウム、シアン酸ナトリウム、シアン酸カリウム、シアン酸リチウム、チオシアン酸ナトリウム、チオシアン酸

カリウム、チオシアン酸リチウム、チオシアン酸セシウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸リチウム、ステアリン酸セシウム、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素カリウム、水素化ホウ素リチウム、フェニル化硼素ナトリウム、安息香酸ナトリウム、安息香酸カリウム、安息香酸リチウム、リン酸水素ジナトリウム、リン酸水素ジカリウム、リン酸水素ジリチウム、ビスフェノールAのジナトリウム塩、ジカリウム塩、ジリチウム塩、モノナトリウム塩、モノカリウム塩、ナトリウムカリウム塩、ナトリウムリチウム塩、フェノールのナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩等が挙げられる。

【0030】

溶融重合反応の触媒としては、上記の如きアルカリ金属元素を含有する触媒系が使用できるが、アルカリ金属化合物は、カーボネート結合を分解する能力もまた有するため、重合反応速度の触媒能をできうる限り保持しつつ、その使用量を抑えることが好ましい。

【0031】

この目的を達成するためには、上記アルカリ金属化合物等の塩基性エステル交換触媒とともに、塩基性窒素化合物及び／又は塩基性リン化合物を併用し、アルカリ金属元素量を芳香族ジヒドロキシ化合物1モルに対して $1 \times 10^{-8} \sim 5 \times 10^{-5}$ モルの範囲に保つことが好ましい。上記範囲を逸脱すると、得られる芳香族ポリカーボネートの諸物性に悪影響及ぼしたり、またエステル交換反応が十分に進行せず、高分子量のポリカーボネートが得られないことがある。ポリカーボネート中の触媒系由来のアルカリ金属元素量をかかえる量範囲で使用するによりポリカーボネートの製造を効率的に生産性良く実施し得るとともに、得られるポリカーボネートの物性も本発明の目的を達成する上で好ましいものとなる。

【0032】

ここで塩基性エステル交換触媒とともに触媒として併用される塩基性窒素化合物の具体例としては、例えば、

(a) テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (Me_4NOH)、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド (Et_4NOH)、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド (Bu_4NOH)、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド (Ph

-CH₂(Me)₃NOH)、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド等のアルキル、アリール、アルキルアリール基等を有するアンモニウムヒドロキシド類、

(b) テトラメチルアンモニウムアセテート、テトラエチルアンモニウムフェノキシド、テトラブチルアンモニウム炭酸塩、ベンジルトリメチルアンモニウム安息香酸塩ヘキサデシルトリメチルアンモニウムエトキシド等のアルキル、アリール、アルキルアリール基等を有する塩基性アンモニウム塩、

(c) トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジメチルベンジルアミン、ヘキサデシルジメチルアミン等の第三級アミン、及び

(d) テトラメチルアンモニウムボロハイドライド (Me₄NBH₄)、テトラブチルアンモニウムボロハイドライド (Bu₄NBH₄)、テトラブチルアンモニウムテトラフェニルボレート (Bu₄NBPh₄)、テトラメチルアンモニウムテトラフェニルボレート (Me₄NBPh₄) 等の塩基性塩等、
を挙げることができる。

【0033】

また、触媒として併用される塩基性リン化合物の具体例としては、例えば、
①テトラメチルホスホニウムヒドロキシド (Me₄POH)、テトラエチルホスホニウムヒドロキシド (Et₄POH)、テトラブチルホスホニウムヒドロキシド (Bu₄POH)、ベンジルトリメチルホスホニウムヒドロキシド (Ph-CH₂(Me)₃POH)、ヘキサデシルトリメチルホスホニウムヒドロキシド等のアルキル、アリール、アルキルアリール基等を有するホスホニウムヒドロキシド類、及び

②テトラメチルホスホニウムボロハイドライド (Me₄PBH₄)、テトラブチルホスホニウムボロハイドライド (Bu₄PBH₄)、テトラブチルホスホニウムテトラフェニルボレート (Bu₄PBPh₄)、テトラメチルホスホニウムテトラフェニルボレート (Me₄PBPh₄) 等の塩基性塩類、
等を挙げることができる。

【0034】

上記の塩基性窒素化合物及び又は塩基性リン化合物は、塩基性窒素原子あるい

は塩基性リン原子が芳香族ジヒドロキシ化合物の 1 モルに対し、 $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-4}$ 当量となる割合で用いるのが好ましい。より好ましい使用割合は、同じ基準に対し $2 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-4}$ 当量となる割合である。特に好ましい割合は、同じ基準に対し $5 \times 10^{-5} \sim 4 \times 10^{-4}$ 当量となる割合である。

【 0 0 3 5 】

本発明の方法においては、未結晶の低分子量芳香族ポリカーボネートとして、固有粘度 $[\eta]$ が 0.05 ~ 0.38、好ましくは 0.12 ~ 0.37、のオリゴマー又はプレポリマー状のものが使用される。なお、本発明でいう芳香族ポリカーボネートの固有粘度 $[\eta]$ は、ジクロロメタン溶液にて温度 20℃ で測定した粘度から算出される値である。

【 0 0 3 6 】

本発明で使用する低分子量芳香族ポリカーボネートの固有粘度 $[\eta]$ が上記範囲より低いと、固相重合反応を実施するのに十分な融点を有する結晶化物を得ることが困難であったり、固相重合反応時に生成する揮発成分が多くなりすぎるので、好ましくない。一方、固有粘度 $[\eta]$ が上記範囲を超えると、低分子量芳香族ポリカーボネートの製造に時間がかかりすぎ、場合によって着色、ゲル化等が生じるため、好ましくない。

【 0 0 3 7 】

本発明で使用する低分子量芳香族ポリカーボネートの好ましい固有粘度 $[\eta]$ は、0.10 ~ 0.38 の範囲であり、より好ましくは 0.12 ~ 0.37 の範囲である。

【 0 0 3 8 】

この未結晶低分子量芳香族ポリカーボネートは、通常、結晶化度がほぼ 0 % の完全非晶状態のもの、あるいはそれに近い非晶状態のものであり、溶融重縮合反応でポリカーボネートオリゴマーを製造する場合には、反応直後の溶融状態にあるポリカーボネートオリゴマーを好ましく使用することができる。

【 0 0 3 9 】

本発明方法によれば、このような低分子量芳香族ポリカーボネートを結晶化する場合、結晶化溶媒としてモノヒドロキシ化合物又はこれと水との混合物を用い、

低分子量芳香族ポリカーボネートをこの液体又は蒸気に接触させて結晶化させる

。

【0040】

ここで、モノヒドロキシ化合物としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-2-ブタノール等の脂肪族アルコール、シクロヘキサノール等の脂環族アルコール、フェノール、ベンジルアルコール、フェネチルアルコール、o-クロロフェノール、m-クロロフェノール、p-クロロフェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、1-ナフトール、2-ナフトール等の芳香族アルコールを用いることが出来る。

【0041】

これらの中でも、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、フェノールが好ましく、とりわけ、フェノールが特に好ましい。

【0042】

これらのモノヒドロキシ化合物は単独で使用しても、複数の混合物で使用してもよい。

【0043】

上記モノヒドロキシ化合物は、それ単独で使用しても差し支えないが、工業的实施においては水と混合して使用するのが好適である。該混合物におけるモノヒドロキシ化合物の含有量は、モノヒドロキシ化合物が1重量%以上、好ましくは5～99重量%の範囲が適当である。ここでモノヒドロキシ化合物と水と混合物とは、均質な溶液状に限らず、分散液の状態にあるものでもよい。

【0044】

即ち、本発明方法ではモノヒドロキシ化合物単独で使用することもできるが、モノヒドロキシ化合物と水との混合物を使用する場合は、両者の混合比率は、重量比で、モノヒドロキシ化合物/水=1/99～99.9/0.1の範囲にあることが適当であり、5/95～99/1の範囲であることが好ましい。水の比率がこの範囲より多いと結晶化に必要とする時間が長くなり過ぎたり、十分結晶化した低分子量ポリカーボネートが得られず好ましくない。

【 0 0 4 5 】

本発明者らの研究によればフェノールと水との混合物では、水を含むことによってフェノール単独の場合に比べて結晶化処理時の低分子量芳香族ポリカーボネートの溶出が抑制されるばかりでなく、結晶化が促進されるという特異な効果が認められることが判明した。この効果はフェノール／水の重量比が 9 5 / 5 ~ 8 0 / 2 0 の範囲で特に顕著である。

【 0 0 4 6 】

本発明方法において、溶融重縮合法で未結晶の低分子量ポリカーボネート（オリゴマー又はプレポリマー）を製造する場合には、その製造に使用されるカーボネート結合形成性化合物が芳香族ジヒドロキシ化合物と反応して生じるモノヒドロキシ化合物と結晶化に使用するモノヒドロキシ化合物とが、同一であることが好ましい。これにより製品ポリカーボネート樹脂に不純物が混入する可能性が低くなり、回収系も組み易くなるという利点が生じる。

【 0 0 4 7 】

例えば、芳香族ジヒドロキシ化合物とジフェニルカーボネートとを溶融重縮合反応させると反応時にフェノールが発生するが、結晶化溶媒としてフェノール又はそれと水との混合物を用いると、製品ポリカーボネート樹脂に不純物の混入が少なくなり、しかも、回収が容易というメリットがある。この場合、結晶化に使用するフェノールとして、溶融重縮合工程から排出されるフェノールを利用することも出来る。

【 0 0 4 8 】

本発明方法において、低分子量芳香族ポリカーボネートとモノヒドロキシ化合物と水の混合物とを接触させる方法としては、

- (I) 溶融状態の低分子量芳香族ポリカーボネートを造粒後、液体状の上記モノヒドロキシ化合物と水との混合物中に浸漬させる方法、
- (II) 溶融状態の低分子量芳香族ポリカーボネートを、液体状の上記モノヒドロキシ化合物と水との混合物中に浸漬後、もしくは浸漬しながら、造粒する方法、
- (III) 溶融状態の低分子量芳香族ポリカーボネートを造粒後、上記モノヒドロキシ化合物と水との混合物を含有する蒸気に曝露する方法、

(IV) ガラス状態の低分子量芳香族ポリカーボネートを造粒後、液体状の上記モノヒドロキシ化合物と水との混合物中に浸漬させる方法、

(V) ガラス状態の低分子量芳香族ポリカーボネートを液体状の上記モノヒドロキシ化合物と水との混合物中に浸漬後、または浸漬しながら造粒する方法、

(VI) ガラス状態の低分子量芳香族ポリカーボネートを造粒後、上記モノヒドロキシ化合物と水との混合物を含有する蒸気に暴露する方法、

(VII) 溶融状態の低分子量芳香族ポリカーボネートを造粒しながらガラス状態とし、その後液体状の上記モノヒドロキシ化合物と水との混合物中に浸漬させる方法、

(VIII) 溶融状態の低分子量芳香族ポリカーボネートを造粒しながらガラス状態とし、その後上記モノヒドロキシ化合物と水との混合物を含有する蒸気に暴露する方法、

等が挙げられる。

【 0 0 4 9 】

上記 (I) の場合、溶融状態の低分子量芳香族ポリカーボネートを所定の大きさに断続的にステンレス板上に落としたり、付着させたりして造粒した後、ステンレス板から上記モノヒドロキシ化合物を含む混合液の液流中に落下させ固-液分離装置まで搬送する方法、あるいは、溶融状態からストランド状に引き出して、裁断機、回転刃等によって所定の長さに切断・造粒後、上記モノヒドロキシ化合物を含む混合液の液流中に落下させて造粒粒子を回収し、液流によって固-液分離装置まで搬送する方法等を好ましい様態として例示することができる。

【 0 0 5 0 】

上記 (II) の場合、ギアポンプ等を用いて溶融状態の低分子量ポリカーボネートを上記モノヒドロキシ化合物を含む混合溶液中へストランド状に押し出した後、吐出口に刃を垂直に設置した裁断機、回転刃等によって所定の長さに切断・造粒する方法を好ましい様態として例示できる。

【 0 0 5 1 】

上記 (III) の場合、溶融状態の低分子量ポリカーボネートを所定の大きさに断続的にステンレス板上に落としたり、付着させたりして造粒した後、ステンレ

ス板上の造粒物を上記モノヒドロキシ化合物を含む混合蒸気空間をベルトで搬送する方法、あるいは、熔融状態からストランド状に引き出して、裁断機、回転刃等によって所定の長さに切断・造粒後、混合蒸気気流によって粒子を搬送する方法、あるいは、熔融状態からストランド状に引き出して、裁断機、回転刃等によって所定の長さに切断・造粒後、ベルト上に載せて混合蒸気気流中を搬送する方法等を好ましい様態として例示できる。

【0052】

上記（IV）の場合、低分子量ポリカーボネートを熔融状態から水中または熱水中にストランド状で引き出してガラス状態にし後、裁断機、回転刃等によって所定の長さに切断・造粒し、その後、上記モノヒドロキシ化合物を含む混合溶液の液流中に落下させて造粒粒子を回収し、液流によって固-液分離装置まで搬送する方法を好ましい様態として例示できる。

【0053】

上記（V）の場合、重合後の低分子量ポリカーボネートを水中または熱水中に吐出してガラス状態にした後、上記モノヒドロキシ化合物を含む混合溶液中へストランド状に押し出して、ストランドと刃を垂直に設置した裁断機、回転刃等によって所定の長さに切断・造粒する方法を好ましい様態として例示できる。

【0054】

上記（VI）の場合、低分子量ポリカーボネートを熔融状態から水中または熱水中にストランド状で引き出してガラス状態にし後、裁断機、回転刃等によって所定の長さに切断・造粒し、その後、モノヒドロキシ化合物を含む混合蒸気気流によって粒子を搬送する方法、あるいは、熔融状態から水中または熱水中にストランド状で引き出してガラス状態にし後、裁断機、回転刃等によって所定の長さに切断・造粒し、ベルト上に載せて上記モノヒドロキシ化合物を含む混合蒸気気流中を搬送する方法等を好ましい様態として例示できる。

【0055】

また、上記（VII）の場合、熔融状態の低分子量ポリカーボネートを所定の大ききで断続的に冷却したステンレス板上に落としたり、付着させたりしてガラス状態にしながらか造粒した後、ステンレス板から上記モノヒドロキシ化合物を含む

混合溶液の液流中に落下させ固-液分離装置まで搬送する方法を好ましい様態として例示できる。

【0056】

更に、上記（VIII）の場合、熔融状態の低分子量ポリカーボネートを所定の大きさに断続的に冷却したステンレス板上に落としたり、付着させたりしてガラス状態にしながら造粒した後、その粒子を上記モノヒドロキシ化合物を含む混合蒸気気流によって搬送する方法、あるいは、熔融状態のものを所定の大きさに断続的に冷却したステンレス板上に落としたり、付着させたりしてガラス状態にしながら造粒した後、ベルト上に載せて上記モノヒドロキシ化合物を含む混合蒸気気流中を搬送する方法等を好ましい様態として例示できる。

【0057】

未結晶低分子量芳香族ポリカーボネートを浸漬させる際のモノヒドロキシ化合物又はそれと水との混合物の量は、特に制限はないが、未結晶低分子量芳香族ポリカーボネートの0.5～50重量倍が好ましい。0.5重量倍以下では低分子量芳香族ポリカーボネートが浸漬するのに十分ではなく、50重量倍以上では大量の液を扱うことになるため、プロセス上好ましくない。

【0058】

未結晶低分子量芳香族ポリカーボネートを浸漬させる際のモノヒドロキシ化合物又は該化合物と水との混合物の温度は特に制限はなく、モノヒドロキシ化合物と水との混合物の融点以上沸点以下であればよい。混合液への浸漬の時間は、モノヒドロキシ化合物の種類、濃度、温度によっても異なるが、一般に5秒～30分程度が適当である。

【0059】

一方、本発明方法において使用するモノヒドロキシ化合物又はそれと水との混合物を含有する蒸気は、モノヒドロキシ化合物、あるいはそれと水との混合物だけからなる飽和蒸気に限らず、窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガスとモノヒドロキシ化合物と水との混合物との混合蒸気を使用することが出来る。モノヒドロキシ化合物を含む蒸気に曝す時間は10分～10時間程度が適当である。

【0060】

本発明方法では、上記の溶媒処理によって未結晶低分子量ポリカーボネートの結晶化を行うことが可能であるが、モノヒドロキシ化合物又はそれと水との混合物と接触させる前に、未結晶低分子量芳香族ポリカーボネートに、必要に応じて実質的に同一の分子構造をもつ結晶化した粉粒状の芳香族ポリカーボネート（本発明では「結晶化ポリカーボネート」と言う）を、該低分子量芳香族ポリカーボネート 100 重量部に対して 0.1～25 重量部、結晶化芳香族ポリカーボネートの融点より低い温度で溶融混合してもよく、このような結晶化ポリカーボネートの溶融混合によって上記溶媒処理による結晶化を促進することが出来る。

【0061】

ここで「実質的に同一の分子構造」とは、ポリマーの主たる繰返し単位が同一であることを指し、末端基の構造、ヒドロキシ末端といった末端基の構成比や副反応で生成するような分岐の程度といったポリマーの主たる繰返し構造とは本質的に関係しない部分に多少の差異があっても差し支えないことを意味する。この結晶化芳香族ポリカーボネートの固有粘度 $[\eta]$ には特に制限はないが、固有粘度 $[\eta]$ は 0.15～1.7 が好ましく、より好ましくは 0.25～1.5 である。

【0062】

上記の結晶化芳香族ポリカーボネートは、溶融重縮合法、界面重合法のいずれで製造されたものでもよいが、後述する固相重合により高分子量化した結晶化物が好適に使用される。

【0063】

上記結晶化芳香族ポリカーボネートの結晶化度としては、10～70%程度のものでよい。結晶化芳香族ポリカーボネートの結晶化度が 10% 未満では結晶化促進効率が不十分で好ましくなく、結晶化度 70% 以上のものは製造が実質的に困難である。結晶化芳香族ポリカーボネートの結晶化度は 15～60% が好適であり、より好ましくは 20～55% である。

【0064】

上記結晶化芳香族ポリカーボネートの添加量は、低分子量芳香族ポリカーボネート 100 重量部に対して、0.1～25 重量部が好ましく、0.5～20 重量

部が好ましい。結晶化芳香族ポリカーボネートの添加量は、その粒径にもよるが上記範囲より少量では結晶化促進効率が不十分で好ましくなく、上記範囲より多いと生産効率が低くなるので好ましくない。結晶化芳香族ポリカーボネートの好ましい添加量は、低分子量芳香族ポリカーボネート 1 0 0 重量部当り 0. 5 ~ 2 0 重量部であり、より好ましくは 1. 0 ~ 1 5 重量部である。

【 0 0 6 5 】

低分子量芳香族ポリカーボネートと結晶化芳香族ポリカーボネートとは、低分子量芳香族ポリカーボネートの融点以上でかつ結晶化芳香族ポリカーボネートの融点未満の温度で混合される。即ち、低分子量芳香族ポリカーボネートは溶融しており結晶化芳香族ポリカーボネートは固相である状態にて、できるだけ均一に混合する。このような溶融混合温度としては、通常、1 6 0 ~ 2 5 0 °C、好ましくは 1 8 0 ~ 2 2 0 °C の範囲内で選択される。

【 0 0 6 6 】

結晶化芳香族ポリカーボネートとして、例えば 2, 2 -ビス (4 -ヒドロキシフェニル) プロパンとジフェニルカーボネートからのポリマーを使用する場合、2 2 0 °C を超える高融点の結晶化ポリマーが得られるので、上記溶融混合温度の選択幅が広いと、プロセス的にも好ましく実施される。

【 0 0 6 7 】

溶融混合する方法としては、溶融した低分子量芳香族ポリカーボネートと粉粒体状の結晶化芳香族ポリカーボネートとが均一に混合する方法であれば特に制限はなく、例えば、平均粒径が 0. 1 μm ~ 5 0 0 μm 程度の結晶化芳香族ポリカーボネートの粒子を、縦形あるいは横形の重合反応槽で、低分子量芳香族ポリカーボネートの重合反応終了時に混合してもよいし、両者を 2 軸押し出し機等で溶融混合してもよい。結晶化ポリカーボネートの平均粒径の好ましい範囲は 0. 2 ~ 2 0 0 μm であり、より好ましくは 0. 5 ~ 1 0 0 μm 程度であり、かつ粒径の分布も実質的に上記範囲内にあるものが好ましい。

【 0 0 6 8 】

こうして得られた溶融混合物の造粒化物は、上述のフェノールで代表されるモノヒドロキシ化合物による処理により迅速に結晶化するが、結晶化の進行度合い

により、結晶化温度以上の温度に加熱して結晶化を促進するのが好ましい場合もある。こうした追加の熱処理は、結晶化物同士が再融着しない範囲で実施され、固相重合温度でも融着しない程度まで、結晶化を進行させる必要がある。この際、結晶化温度によっては多少の重合度の上昇が起こり得る。

【0069】

以上の如き本発明の方法で結晶化させ、造粒した芳香族ポリカーボネートの結晶化物は、必要に応じて、結晶化溶媒の除去・回収を行う。これには、通常、遠心分離機のような固-液分離装置と熱風乾燥機等が使用される。回収物に水を含む場合の水の分離は、蒸留、2相分離等公知の分離手段を採用することが出来る。本発明方法で結晶化溶媒として使用するモノヒドロキシ化合物はポリカーボネート粒子にクラックを発生させることが殆どなく、たとえポリマー中に微量残留してもポリマー物性や後の固相重合工程に悪影響を及ぼすことが少ない。

【0070】

また、モノヒドロキシ化合物として、溶融重縮合工程で発生するモノヒドロキシ化合物と同一の化合物を使用する場合は、両者の回収工程を一体化することが可能となり、回収工程の合理化を図ることができる。例えば、溶融重縮合工程で芳香族ジヒドロキシ化合物とジフェニルカーボネートとを反応させるとフェノールが発生するので、結晶化工程においてフェノール単独又はフェノールと水との混合物を使用すると両者の回収工程を統合することができる。また、溶融重縮合工程で発生したフェノールを結晶化工程で利用することも可能である。

【0071】

以上の如き本発明の方法で結晶化させた低分子量ポリカーボネートは、固体状態のまま、該結晶化物の融点以下の温度で、減圧下あるいは不活性ガス気流下にて加熱され、固相重合が行われ高重合度の芳香族ポリカーボネートとなる。

【0072】

固相重合温度としては180～350℃程度が適当である。温度は高い方が重合速度の点では好ましいが、結晶化物の融着を防ぐため、該結晶化物の融点より低い温度で実施する必要がある。また、重合度の上昇と共に、結晶化物の融点も上昇するため、融点の上昇に伴い順次固相重合温度を上昇する方法も好ましく用

いられる。重合時間としては通常数時間～数十時間が採用される。

【 0 0 7 3 】

また、使用される不活性ガスとしては、ヘリウム、アルゴン、窒素ガス等を例示できる。減圧で重合反応を行う際の減圧度としては、圧力が低いほど重合の効率が高いが、実用的な範囲を考慮すると、概略 $1 \text{ Pa} \sim 30 \text{ kPa}$ 、好ましくは $5 \text{ Pa} \sim 15 \text{ kPa}$ 程度である。この固相重合中に、結晶化物を機械的にあるいは気体流により攪拌してもよい。

【 0 0 7 4 】

このような固相重合は、ポリマーの固有粘度 $[\eta]$ が $0.3 \sim 1.7$ となるまで行うことが好ましい。

【 0 0 7 5 】

以上のごとき固相重合により製造されたポリカーボネート樹脂は、色相が良く、ゲル成分も少なく成形性に優れたものとなるが、必要に応じて、末端ヒドロキシ基の封鎖反応や溶融粘度の安定化を行うことができ、その方がポリカーボネート樹脂の成形時の熱安定性や、耐久安定性を向上させる上で好ましい。

【 0 0 7 6 】

ポリカーボネート樹脂の末端ヒドロキシ基の封鎖方法としては、重合反応終了後のポリカーボネート樹脂を 2 軸押し出し機等のポリマーの溶融混合設備を使用して、例えば、米国特許 5, 696, 222 号記載の方法に従い、サリチル酸エステル系化合物により末端ヒドロキシル基を封止することができる。この場合、サリチル酸エステル系化合物の使用量は封止反応前の末端ヒドロキシル基、1 化学当量当たり $0.8 \sim 10$ モル、より好ましくは $0.8 \sim 5$ モル、特に好ましくは $0.9 \sim 2$ モルの範囲がよい。かかる量比で添加することにより、末端ヒドロキシル基の 80% 以上を好適に封止することができる。

【 0 0 7 7 】

これらサリチル酸エステルとしては、具体的には、2-メトキシカルボニルフェニル-フェニルカーボネート、2-メトキシカルボニルフェニル-2'-メチルフェニルカーボネート等の 2-メトキシカルボニルフェニルアリールカーボネート類、2-メトキシカルボニルフェニル-メチルカーボネート等の 2-メトキ

シカルボニルフェニル-アルキルカーボネート類、2-エトキシカルボニルフェニル-フェニルカーボネートのような2-エトキシカルボニルフェニル-アリールカーボネート類、2-エトキシカルボニルフェニル-メチルカーボネートのような2-エトキシカルボニルフェニル-アルキルカーボネート類、(2-メトキシカルボニルフェニル)ベンゾエート、(2-メトキシカルボニルフェニル)-4-メチルベンゾエート、(2-メトキシカルボニルフェニル)-4-ブチルベンゾエート等の芳香族カルボン酸の(2'-メトキシカルボニルフェニル)エステル類、(2-エトキシカルボニルフェニル)ベンゾエートのような芳香族カルボン酸の(2'-エトキシカルボニルフェニル)エステル類、(2-メトキシカルボニルフェニル)アセテート、(2-メトキシカルボニルフェニル)ステアレート等の脂肪族カルボン酸エステルが挙げられる。

【0078】

溶融粘度の安定化方法としては、例えば、特開平7-165905号に開示されている方法を、固相重合終了後のポリカーボネート樹脂を再溶融して適用する方法等、溶融重合法に使用され得る溶融粘度の安定化方法が適用可能である。

【0079】

溶融粘度安定剤としては、スルホン酸系化合物が好適に使用できる。かかるスルホン酸系化合物としては、(A)スルホン酸ホスホニウム塩、アンモニウム塩、(B)スルホン酸、スルホン酸低級エステルを挙げることができる。上記(A)と(B)とは組み合わせて用いることができる。

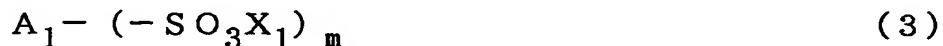
【0080】

(A)スルホン酸ホスホニウム塩、アンモニウム塩；

スルホン酸ホスホニウム塩、アンモニウム塩として、具体的には、下記式(3)、(4)、(5)で表わされる化合物を例示することができる。

【0081】

【化5】

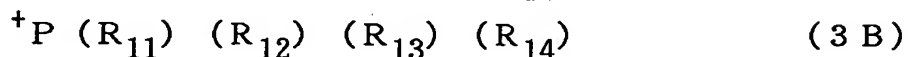
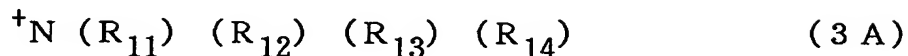


[ここで、 A_1 は置換基を有していてもよい m 価の炭化水素基であり、 X_1 はアンモニウム、又はホスホニウムカチオンである。 m は1~4の整数である。なお、

アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオンとしては、下記式

【0082】

【化6】



(式中、 $\text{R}_{11} \sim \text{R}_{14}$ は、互いに独立に、水素原子、又はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基、フェニル基、ナフチル基等のアリール基等の炭素数が1～30の1価の炭化水素基である。)で表わされるカチオンを挙げることができる。]

【0083】

【化7】



[ここで、 A_2 はエチレン基、プロピレン基、ブチレン基等の2価のアルキレン基等の炭化水素基であり、 ${}^+\text{X}_2$ はアンモニウムカチオン又はホスホニウムカチオンである。アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオンとしては、下記式

【0084】

【化8】

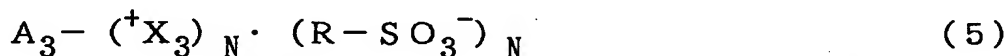


(ここで $\text{R}_{15} \sim \text{R}_{17}$ は互いに独立に水素原子、又はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基、フェニル基、ナフチル基等のアリール基等の炭素数が1～30の1価の炭化水素基である。)

で表わされるカチオンを挙げることができる。]

【0085】

【化9】



(ここで、 A_3 はN価の炭化水素基であり、 R は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等のアルキル基、フェニル基、ナフチル基等のアリール基等の炭素数が1～30の炭化水素基であり、 X_3 はアンモニ

ウムカチオン又はホスホニウムカチオンである。Nは2～4の整数である。アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオンとしては上記式(4A)、(4B)で表わされるものを挙げることができる。)

【0086】

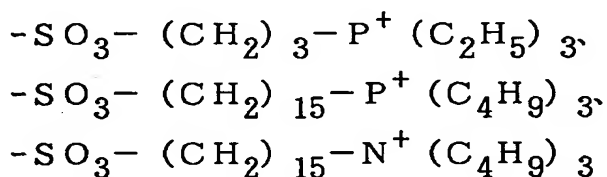
上記式(3)で表わされる化合物の具体的な例としては、例えば、オクチルスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩、デシルスルホン酸テトラホスホニウム塩、ベンゼンスルホン酸テトラメチルホスホニウム塩、ベンゼンスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩、ドデシルベンゼンスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩、ドデシルベンゼンスルホン酸テトラヘキシルホスホニウム塩、ドデシルベンゼンスルホン酸テトラオクチルホスホニウム塩、デシルスルホン酸テトラメチルアンモニウム塩、ベンゼンスルホン酸テトラエチルアンモニウム塩、ドデシルベンゼンスルホン酸テトラブチルアンモニウム塩を挙げるすることができる。

【0087】

上記式(4)で表わされる化合物の具体的な例としては、例えば、

【0088】

【化10】

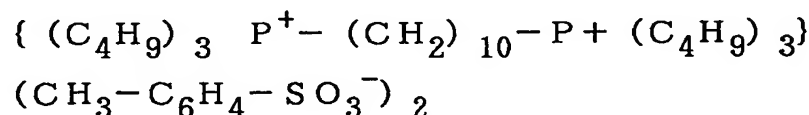


を挙げるすることができる。

上記式(5)で表わされる化合物の具体的な例としては、例えば、

【0089】

【化11】



等々を挙げるすることができる。

【0090】

(B) スルホン酸、スルホン酸低級エステル

例えば、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、のとき芳香族スル

ホン酸、ドデシルスルホン酸、ヘキサデシルスルホン酸、ノニルスルホン酸、等の脂肪族スルホン酸、ベンゼンスルホン酸メチル、ベンゼンスルホン酸エチル、ベンゼンスルホン酸ブチル、ベンゼンスルホン酸オクチル、ベンゼンスルホン酸フェニル、p-トルエンスルホン酸メチル、p-トルエンスルホン酸エチル、p-トルエンスルホン酸ブチル、p-トルエンスルホン酸オクチル、p-トルエンスルホン酸フェニル、ドデシルスルホン酸メチル、ヘキサデシルスルホン酸エチル、ノニルスルホン酸プロピル、デシルスルホン酸ブチル等が例示でき、特に好ましくはスルホン酸低級エステル化合物が使用される。

【0091】

芳香族ポリカーボネート樹脂中に残存するエステル交換触媒、特に塩基性エステル交換触媒であるアルカリ金属化合物のアルカリ金属元素1化学当量当り、(A)の化合物においては0.7～100化学当量を好ましくは0.8～30化学当量を、好ましくは、0.9～20化学当量を、特に好ましくは0.9～10化学当量を使用する。(B)の化合物においては0.7～20化学当量、好ましくは0.8～10化学当量を、好ましくは0.9～5化学当量使用することが好ましい。

【0092】

本発明方法により製造されるポリカーボネート樹脂は、使用目的により、離型剤、耐熱安定剤、紫外線吸収剤、着色剤、帯電防止剤等の各種添加剤、ガラス繊維、鉱物、フィラーといった無機剤、また、ポリカーボネート樹脂以外のポリマーを混合することにより、成形用樹脂、フィルム、繊維として、従来からのポリカーボネート樹脂の用途に使用可能である。

【0093】

【発明の効果】

本発明方法によれば、未結晶の低分子量芳香族ポリカーボネートを特殊な溶媒系で結晶化させることにより、複雑な回収系を必要とせず、また、粉末等の発生を伴うことなく、効率的に低分子量芳香族ポリカーボネートを結晶化させることが出来る。そして、得られた結晶化物を用いた固相での重合反応により品質の良好な高重合度のポリカーボネート樹脂を容易に製造することができ、この樹脂は

色相、成形性が良好で、有用な成形品を与える。

【0094】

【実施例】

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

1) 芳香族ポリカーボネートの固有粘度 $[\eta]$

ジクロロメタン中、20℃でウベローデ粘度管にて測定した。

2) ガラス転移温度 (T_g)、融点

パーキンエルマーDSC7により、昇温速度20℃/分で測定してガラス転移温度 (T_g)、融点を求めた。また、結晶融解のエンタルピー (ΔH) は、結晶融解に対応する部分の面積より算出した。

3) 結晶化度

結晶化度は、DSC測定によって得られた ΔH から、100%結晶化ポリカーボネートの ΔH をジャーナル・オブ・ポリマー・サイエンス；パートB：ポリマー・フィジックス (J. Polym. Sci. : B: Polym. Phys.) 1979年第25巻1511~1517ページを参考にして109.8 J/gとして計算した。

【0095】

【参考例1：低分子量芳香族ポリカーボネートの合成例】

2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン228重量部、ジフェニルカーボネート223重量部及びテトラメチルアンモニウムヒドロキシド0.009重量部及びビスフェノールAジナトリウム塩0.00014重量部を攪拌装置、減圧装置及び蒸留塔等を備えた反応装置に仕込み、180℃窒素雰囲気下で30分攪拌し溶解した。次いで、昇温と同時に徐々に減圧下とし、発生するフェノールを留去しながら反応させ、最終的に220℃、30 mmHgとした。この時点で、得られた低分子量ポリカーボネート(オリゴマー)の固有粘度 $[\eta]$ は0.15、ガラス転移温度 (T_g) は116℃であった。

【0096】

【実施例1】

上記の参考例 1 で得られた低分子量芳香族ポリカーボネート（オリゴマー）500 重量部を粉碎・分級して、粒径 2.8~4.7 mm の非晶状態の低分子量芳香族ポリカーボネート粒子を得た。この粒子をオートクレーブ中に入れ、温度 115℃ で、フェノール／水 = 15／85（体積比）混合溶液の飽和蒸気に 6 時間暴露して、固有粘度 $[\eta]$ 0.15、融点 222.3℃、結晶化度 28% の結晶化低分子量芳香族ポリカーボネートを得た。この際、粉末は全く発生しなかった。

【0097】

〔実施例 2〕

実施例 1 で得られた粒状の結晶化物を、下部に不活性ガスの流出部分を有する円筒型の反応容器に入れ、0.8 NL/cm²・分で窒素ガスの流通下、220℃ で 15 時間、更に 230℃ で 10 時間固相重合反応を行なった。得られたポリカーボネート樹脂の固有粘度 $[\eta]$ は 0.34、融点 268℃ であった。

【0098】

〔実施例 3〕

上記の参考例 1 で得られた低分子量芳香族ポリカーボネート（オリゴマー）500 重量部を、2 軸ルーダー中 220℃ で溶融混合後、溶融物をストランド状にフェノール／水 = 8／2（体積比）からなる 60℃ の混合溶液中に押し出し、混合溶液中でカッティング後、30 秒間混合溶液中に浸漬させた。浸漬後混合溶液を濾別し、90℃ で 1 時間、120℃ で 30 分間、150℃ で 30 分間、更に 180℃ で 30 分間乾燥させて、粒径 2.4~3.4 mm、固有粘度 $[\eta]$ 0.15、融点 220.5℃、結晶化度 26% の結晶化物を得た。

【0099】

この結晶化低分子量芳香族ポリカーボネートを用いて、実施例 2 と同様にして 220℃ で 15 時間固相重合を実施し、固有粘度 $[\eta]$ 0.33、融点 256℃ のポリカーボネート樹脂を得た。

【0100】

このポリカーボネート樹脂を再溶融して、該ポリマー 500 重量部にドデシルベンゼンスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩 0.03 重量部を添加して所定

時間混合後ペレット化した。このペレットは良好に射出成形することが出来た。

【0101】

〔実施例4〕

上記の参考例1で得られた低分子量芳香族ポリカーボネート（オリゴマー）500重量部と上記の実施例3で得られた固相重合後の結晶化ポリカーボネート樹脂を粉碎して粒径100 μ m以下の粉末としたもの25重量部とを、2軸ルーター中220℃で熔融混合後押し出し、カッティング後、60℃に加熱したフェノール／水＝8／2混合溶液（体積比）浴に1分間浸漬した。浸漬後に混合溶液を濾過し、90℃で1時間、120℃で30分間、180℃で30分間乾燥させて粒径が2.4～3.4mm、固有粘度 $[\eta]$ 0.16、融点222℃、結晶化度25%の結晶化物を得た。

【0102】

この結晶化ポリカーボネートを用いて、実施例2と同様にして220℃で10時間、230℃で10時間、更に240℃で10時間固相重合を実施し、固有粘度 $[\eta]$ 0.36、融点270℃のポリカーボネート樹脂を得た。

【0103】

〔参考例2：芳香族ポリカーボネートの加熱結晶化〕

上記参考例1で得られた低分子量芳香族ポリカーボネート（オリゴマー）の一部を取り出し、180℃で6時間熱処理して、固有粘度 $[\eta]$ 0.16、融点223℃、結晶化度35%の結晶化物を得た。これを粉碎・分級して粒径を1～3mmとした後、窒素気流下220℃で10時間固相で反応を行ない、固有粘度 $[\eta]$ 0.32、融点262℃、結晶化度38%の結晶化芳香族ポリカーボネートを得た。これを粉碎して粒径100 μ m以下の粉末とした。

【0104】

〔実施例5〕

上記の参考例1で得られた低分子量芳香族ポリカーボネート（オリゴマー）500重量部と上記の参考例2で得られた結晶化ポリカーボネート粉末25重量部を、2軸ルーター中220℃で熔融混合後押し出し、カッティング後60℃に加熱したフェノール／水＝8／2混合溶液（体積比）浴に3分間浸漬した。浸漬後

混合溶液を濾過し、90℃で30分間、150℃で30分間、更に180℃で30分間乾燥させて粒径2.4～3.5mm、固有粘度 $[\eta]$ 0.16、融点221℃、結晶化度24%の結晶化物を得た。

【0105】

この結晶化ポリカーボネートを用いて、実施例2と同様にして220℃で10時間、230℃で10時間、更に240℃で10時間固相重合を実施し、固有粘度 $[\eta]$ 0.34、融点280℃の芳香族ポリカーボネート樹脂を得た。

【0106】

[参考例3：低分子量芳香族ポリカーボネートの合成例]

2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン228重量部、ジフェニルカーボネート223重量部及びテトラメチルアンモニウムヒドロキシド0.009重量部及びビスフェノールAジナトリウム塩0.00014重量部を攪拌装置、減圧装置及び蒸留塔等を備えた反応装置に仕込み、180℃窒素雰囲気下で30分間攪拌し溶解した。次いで、徐々に減圧下とし、発生するフェノールを留去しながら反応させ、最終的に180℃、100mmHgとした。この時点で、得られた低分子量芳香族ポリカーボネート(オリゴマー)の固有粘度 $[\eta]$ は0.06であった。

【0107】

[実施例6]

上記の参考例3で得られた低分子量芳香族ポリカーボネート(オリゴマー)500重量部を粉碎・分級して、粒径2.8～4.7mmの非晶状態の低分子量芳香族ポリカーボネート粒子を得た。この粒子をメタノールに30分間浸漬後吸引濾過してメタノールを除去、風乾し、固有粘度 $[\eta]$ 0.06、融点159℃、結晶化度11%の結晶化低分子量芳香族ポリカーボネートを得た。この際、粉末は全く発生しなかった。

【0108】

[比較例1]

上記参考例1で得られた低分子量ポリカーボネート500重量部をアセトン2000重量部に攪拌しながら30分間浸漬し、吸引濾過でアセトンを除去後12

0℃で2時間乾燥した。得られた結晶化物の固有粘度 $[\eta]$ は0.15、融点220℃、 ΔH 20 J/g、結晶化度22%であった。この結晶化工程により600 μ m以下の微粉末が150重量部発生した。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低分子量芳香族ポリカーボネートを効率的に結晶化させる方法及びその方法で結晶化したポリカーボネートを用いて所望の固有粘度を有するポリカーボネート樹脂を製造する方法を提供する。

【解決手段】 低分子量芳香族ポリカーボネート（好ましくは溶融重縮合により製造されたもの）を、芳香族モノヒドロキシ化合物又は該化合物と水との混合物と接触させて結晶化する。この結晶化物をその融点より低い温度で減圧下又は不活性ガス気流下で加熱して高重合度化させて所望の固有粘度をもつポリカーボネート樹脂を製造する。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003001]

1. 変更年月日	1990年 8月28日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号
氏 名	帝人株式会社